

JP-08262796

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011012793

WPI ACC No: 1996-509743/ 199651

XRAM ACC No: C96-159836

XPX ACC No: N96-429614

Toner for electrophotography for improved charge stability and durability  
- comprises binder raw decomposable aliphatic polyester resin and  
colouring agent of non-water soluble food colour, avoiding harmful  
substance residue

Patent Assignee: MITA IND CO LTD (MTAI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8262796	A	19961011	JP 9570116	A	19950328	199651 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9570116 A 19950328

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8262796	A	7	G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 8262796 A

A toner includes a binder resin comprising a raw decomposable resin, and a colouring agent comprising non-water soluble food colour. The raw decomposable resin is an aliphatic polyester resin.

ADVANTAGE - The charging stability and durability can be improved. A harmful substance is not retained after decomposition.

Dwg.0/0

Title Terms: TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; IMPROVE; CHARGE; STABILISED; DURABLE; COMPRISE; BIND; RAW; DECOMPOSE; ALIPHATIC; POLYESTER; RESIN; COLOUR; AGENT; NON; WATER; SOLUBLE; FOOD; COLOUR; AVOID; HARM; SUBSTANCE; RESIDUE

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

International Patent Class (Additional): G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; D10-R; P1978-R P0839 D01 D50 D63 F41

\*002\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791; B9999 B5287 B5276; B9999 B3010-R

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-262796

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G 9/08	3 2 1
	9/09			3 3 1
				3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平7-70116	(71)出願人	000006150 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(22)出願日	平成7年(1995)3月28日	(72)発明者	平野 暢宏 大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(72)発明者	下山 昭広 大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(72)発明者	内園 明美 大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 山本 秀策

(54)【発明の名称】 電子写真用トナーおよびバインダー樹脂

(57)【要約】

【構成】 バインダー樹脂および着色剤を含む電子写真用トナーであって、該バインダー樹脂は生分解性樹脂よりなり、そして該着色剤は非水溶性食用色素よりなる。

【効果】 本発明の生分解性トナーは、帯電安定性および耐久性のいずれにも優れ、容易に生分解され、そして、分解後、有害な物質を残留することがない。その結果、トナーの人体への安全性が高められ得、しかもトナーが廃棄された場合、廃棄トナーによる環境汚染が低減され得る。さらに、キャリアスベントや画像カブリなどのない高品質な画像形成が可能になる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂および着色剤を含む電子写真用トナーであって、

該バインダー樹脂は生分解性樹脂よりなり、そして該着色剤は非水溶性食用色素よりなる、電子写真用トナー。

【請求項2】 前記生分解性樹脂が脂肪族ポリエステル樹脂である、請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記脂肪族ポリエステル樹脂が $\epsilon$ -カプロラク톤の重合体である、請求項2に記載のトナー。

【請求項4】 前記生分解性樹脂が脂肪族ポリエステルとポリアミドとの共重合体である、請求項1に記載のトナー。

【請求項5】 前記脂肪族ポリエステルが $\epsilon$ -カプロラク톤の重合体であり、前記ポリアミドが $\epsilon$ -カプロラクタムの重合体である、請求項4に記載のトナー。

【請求項6】 前記共重合体がブロック共重合体である、請求項4に記載のトナー。

【請求項7】 前記ブロック共重合体が40～70重量%の $\epsilon$ -カプロラク톤の重合体を含む、請求項6に記載のトナー。

【請求項8】 電子写真用トナーに用いるバインダー樹脂であって、生分解性を有する脂肪族ポリエステルとポリアミドとの共重合体を含む、バインダー樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用トナーに関し、より詳しくは、静電式複写機やレーザービームプリンタなどの電子写真式画像形成装置において好適に用いられる環境にやさしい電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法は、一般には光導電性物質を利用して種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いでこの電氣的潜像を電子写真用トナーを用いて現像してトナー像として顕像化させ、そしてトナー像を感光体表面から紙のような転写材に転写した後、加熱、圧力、加熱加圧、あるいは溶剤蒸気により定着し、複写物を得る方法である。

【0003】 上記画像形成に使用される電子写真用トナーとしては、バインダー樹脂中に、カーボンブラックなどの着色剤や電荷制御剤などを配合し、これを所定の粒径に造粒したものが用いられる。

【0004】 トナーに用いられる上記バインダー樹脂、着色剤や電荷制御剤などは、いずれも安定な人工の化合物であるため、土中、水中などのあらゆる環境下において難分解性である。そのため、使用済みトナーを土中への埋没により廃棄した場合、これらは環境汚染源となる可能性がある。また、使用済みトナーを焼却した場合、着色剤や電荷制御剤に含まれる金属が環境を汚染する問題が発生する。従って、環境を汚染することなく廃棄し得るトナーの開発が重要課題である。

【0005】 上記、環境を汚染することなく廃棄し得るトナーを実現する方法として、特開平4-67046号公報および特開平4-179967号公報にはバインダー樹脂に生分解性樹脂を用いる方法が提案されている。

これらの技術においては、バインダー樹脂が生分解性であるため、埋没による場合、土中でトナーは確かに分解されるが、トナーに含まれる着色剤や電荷制御剤は生分解性がないため残存し、環境汚染の原因となり得る問題がある。また、生分解性樹脂は、一般に強度がないためトナーのバインダー樹脂に用いた場合、トナーの耐久性が低下するなどの問題が生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような従来技術の課題を解決すべくなされたものであり、生分解性を有し、環境汚染の少ないトナーを提供することを目的とする。

【0007】 本発明の他の目的は、生分解性であるにもかかわらず、キャリアスベント、カブリを起こさず、帯電安定性および耐久性に優れたトナーを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、バインダー樹脂および着色剤を含む電子写真用トナーであって、該バインダー樹脂は生分解性樹脂よりなり、そして該着色剤は非水溶性食用色素よりなる。そのことにより上記目的が達成される。

【0009】 本発明の好ましい実施態様においては、上記生分解性樹脂は脂肪族ポリエステル樹脂である。

【0010】 本発明の好ましい実施態様においては、上記脂肪族ポリエステル樹脂は $\epsilon$ -カプロラク톤の重合体である。

【0011】 本発明の好ましい実施態様においては、上記生分解性樹脂は脂肪族ポリエステルとポリアミドの共重合体である。

【0012】 本発明の好ましい実施態様においては、上記共重合体はブロック共重合体である。

【0013】 本発明の好ましい実施態様においては、上記脂肪族ポリエステルは $\epsilon$ -カプロラク톤の重合体であり、上記ポリアミドは $\epsilon$ -カプロラクタムの重合体である。

【0014】 本発明の好ましい実施態様においては、上記ブロック共重合体は40～70重量%の $\epsilon$ -カプロラク톤の重合体を含む。

【0015】 また、本発明は、生分解性樹脂を有する脂肪族ポリエステルとポリアミドの共重合体を含む電子写真用トナーに用いるバインダー樹脂である。

【0016】 以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

【0017】 本発明において、「生分解性」とは、細菌、真菌などの微生物、酵素などにより分子の結合が切

3

断されて、環境汚染性のない物質を生じることを指し、  
「生分解性樹脂」とは生分解性を有する樹脂をいう。

【0018】本発明に用いられるバインダー樹脂としては、通常、当業者に生分解性樹脂として公知の樹脂はいずれも使用することができ、例えば、ポリカプロラクトン、ポリ酪酸、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエチレンアジペート、脂肪族ポリエステル、ポリグリコリド、脂肪族ポリグリコール酸、ポリヒドロキシブチレートおよびその誘導体、プルラン、3-ヒドロキシブチレート-3-ヒドロキシバリレート共重合体、3-ヒドロキシブチレート-4-ヒドロキシバリレート共重合体、3-ヒドロキシブチレート-4-ヒドロキシブチレート共重合体、ポリカプロラクタム-ポリエチレンブレンド共重合体、ポリカプロラクタム-ポリプロピレンブレンド共重合体、ポリカプロラクタム-6-ナイロンブレンド共重合体、脂肪族ポリエステル-芳香族ポリエステル共重合体、脂肪族ポリエステル-ポリアミド共重合体、グリコリド-ラクチド共重合体、水溶性ポリ- $\alpha$ -アミノ酸、6-ナイロンオリゴマー、エチレンイソフタレート-カプロラクタム共重合体、アミド-脂肪族ポリエステルブロック共重合体、澱粉を混合したエチレン-アクリル酸共重合体、ゼラチン化した澱粉を混合したエチレン-アクリル酸共重合体、炭酸ガス-酸化エチレン共重合体、澱粉-ポリエチレンブレンド複合体、澱粉-ポリプロピレンブレンド複合体、セルロース-キトサン混合物、セルロースエステル、アミロースエステル、針葉樹グルコマンナン、ガラクトグルコマンナン、針葉樹4-O-メチルグルクロノアラビノキシラン、広葉樹4-O-グルクロノキシラン、広葉樹リグニン、木粉のエステル化物などが用いられ得る。これらは、単独または2種以上混合して用いられ得る。

【0019】これらの中で、ポリカプロラクトン（即ち、 $\epsilon$ -カプロラクトンの重合体）は、環境安定性および帯電安定性に優れる点、リパーゼ、エステラーゼなどにより完全に容易に分解される点、そして他の樹脂とのブレンド、または共重合などによる物理的性質の改変を行いやすい点で好ましい。

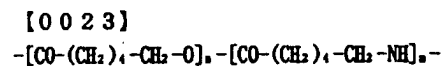
【0020】本発明において、上記生分解性樹脂に、生分解性を妨げない範囲で下記のような樹脂を混合して、バインダー樹脂の機械的強度を向上させることができる：ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合

4

体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などの、スチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン樹脂、線状飽和ポリエステル、パラフィンなど。

【0021】混合量は、生分解性樹脂の種類によって異なるが、通常、生分解性樹脂100重量部に対して40~70重量部である。40重量部以下では混合による改質効果が見られない。70重量部以上では、生分解性が阻害される。 $\epsilon$ -カプロラクトンの重合体をバインダー樹脂に用いる場合、他のモノマーを共重合させることにより、得られるバインダー樹脂の性質の改良、例えば機械的強度などが向上され得る。このような他のモノマーとしては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ウレタン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエチルエーテル、およびこれらの誘導体などが用いられ得る。これらのうち、 $\epsilon$ -カプロラクタムが好適に用いられ得る。 $\epsilon$ -カプロラクタムと $\epsilon$ -カプロラクトンとを共重合して得られるバインダー樹脂は、機械的強度、環境安定性などの特性に優れる。その結果、このバインダー樹脂を含むトナーは、帯電安定性、耐久性が向上する。

【0022】脂肪族ポリエステルと他のモノマーとの重合により得られる共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体またはグラフト共重合体のいずれであってもよい。生分解性を損なわない点でブロック共重合体が好ましい。例えば、 $\epsilon$ -カプロラクタムを共重合した場合、得られるバインダー樹脂は、以下の式で表されるブロック共重合体であることが好ましい。



ここで、 $n$ は70~120、 $m$ は105~50である。 $n$ が70より少ないと生分解性に劣り、120より多いと得られるバインダー樹脂の機械的強度が充分でない。

【0024】本発明で用いられる非水溶性食用色素としては、タール色素などの公知の油溶性食用色素、水溶性食用色素の金属塩、水溶性食用色素の金属塩を基質に吸着させた食用レーキなどが用いられ得る。

【0025】これらの中で、1) 水、油脂、および有機溶媒にほとんど不溶であり、2) 1次粒子径が10 $\mu\text{m}$

以下の微粒子であるため着色性が高く、そして3)原料である水溶性の食用色素に比べて堅牢性に優れている点で食用レーキが好ましい。食用レーキを構成する水溶性の食用色素としては、食用赤色40号、食用赤色2号、食用赤色3号、食用赤色106号、食用黄色5号、食用黄色4号、食用青色1号、食用青色2号などが用いられ得る。水溶性の食用色素と塩を生成する金属としては、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、鉄、亜鉛、バリウムなどが用いられ得る。安全性などの点でアルミニウムが好ましい。金属塩を吸着させる基質としては、水酸化アルミニウムなどの吸着性の体質顔料が用いられ得る。

【0026】食用レーキとしては、食用赤色40号アルミニウムレーキ、食用赤色2号アルミニウムレーキ、食用赤色3号アルミニウムレーキ、食用赤色106号アルミニウムレーキ、食用黄色5号アルミニウムレーキ、食用黄色4号アルミニウムレーキ、食用青色1号アルミニウムレーキ、食用青色2号アルミニウムレーキなどが用いられ得る。これらは、単独または2種以上組み合わせで用いられ得る。また、必要に応じて上記食用レーキの他に、上記油性食用色素、水溶性食用色素、水溶性食用色素の金属塩、またはこれらの混合物も用いられ得る。

【0027】上記色の異なる食用レーキを任意の配合比で混合することにより、様々な色味を調製し得る。例えば、黒色は、食用赤色40号アルミニウムレーキ、食用黄色5号アルミニウムレーキ、および食用青色1号アルミニウムレーキを混合することにより調製され得る。

【0028】非水溶性食用色素の使用量は、バインダー樹脂100重量部に対して5~20重量部、好ましくは10~15重量部である。5重量部より少ないと得られるトナーの着色が充分でない。20重量部より多いと着色剤が分散不良を起し、帯電性能に劣る。

【0029】上記の非水溶性食用色素は、電荷制御剤としても機能し得る。その場合、負帯電用としては、上記のアルミニウムレーキが好適に用いられ得る。このように、非水溶性食用色素が電荷制御剤の機能を有する場合、トナーの環境安全性が向上するだけでなくトナーのコストダウンにも寄与し得る。

【0030】(トナー中の配合剤)さらに、本発明のトナーには、本発明の目的を妨げない範囲で通常トナー中に配合され得る配合剤を含有させることができる。

【0031】配合剤としては、電荷制御剤、離型剤、磁性粉などがある。

【0032】電荷制御剤としては、トナーの極性に応じて、正電荷制御剤あるいは負電荷制御剤が用いられ得る。

【0033】正電荷制御剤としては、塩基性窒素原子を有する有機化合物、例えば塩基性染料、アミノピリン、ピリミジン化合物、多核ポリアミノ化合物、アミノシラ

ン類あるいは、これらの化合物で表面処理された充填剤などが使用され得る。

【0034】負電荷制御剤としては、カルボキシ基を含有する化合物(例えばアルキルサリチル酸金属キレートなど)、金属錯塩染料、脂肪酸石鹸、ナフテン酸金属塩などが使用され得る。

【0035】電荷制御剤は、バインダー樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部の割合で使用され得る。

【0036】離型剤としては、脂肪族系炭化水素、脂肪族金属塩類、高級脂肪酸類、脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物、シリコンオイル、各種ワックスなどがあげられる。中でも、重量平均分子量が1000~10000程度の脂肪族系炭化水素が好ましい。具体的には、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、パラフィンワックス、炭素原子数4以上のオレフィン単位からなる低分子量のオレフィン重合体などの1種または2種以上の組み合わせが好適である。

【0037】離型剤は、バインダー樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部の割合で使用される。

【0038】磁性粉としては、各種フェライト、例えば、四三酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、三三酸化鉄( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄亜鉛( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄イットリウム( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )、酸化鉄カドミウム( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ガドリニウム( $\text{GdFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄銅( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄鉛( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄ネオジム( $\text{NdFe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄バリウム( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄マグネシウム( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄マンガン( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ランタン( $\text{LaFe}_2\text{O}_3$ )、鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉などが挙げられる。

【0039】本発明のトナーは、以下の方法で調製され得る。

【0040】本発明のトナーは、トナー製造のための周知の方法により製造され得る。例えば、上記トナーを構成する成分を乾式ブレンダ、ヘンシェルミキサー、ボールミルなどによって均質に予備混練して混合物を得る。得られた混合物を、例えばバンバリーミキサー、ロール、一軸または二軸の押出混練機などの混練装置を用いて均一に熔融混練する。得られた混練物を冷却して粉碎し、必要に応じて分級してトナー原粉が製造され得る。トナー原粉はまた、懸濁重合法などにより製造され得る。トナー原粉の粒径は、一般に体積基準平均粒径(コールターカウンターによるメジアン径)が、5~25 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~15 $\mu\text{m}$ 、特に7~12 $\mu\text{m}$ の範囲内にあるのが好ましい。

【0041】上記トナー原粉は、そのままトナーとして使用され得る。あるいは、必要に応じてその表面に表面処理剤を外添して、流動性や帯電性を向上させ得る。

【0042】表面処理剤としては、無機微粒子やフッ素樹脂粒子などの、従来公知の種々の材料が使用され得る。特に、疎水性または親水性のシリカ微粒子を含むシリカ系表面処理剤、例えば超微粒子状無水シリカやコロイダルシリカなどが好適に使用される。表面処理剤は、トナーの総重量、つまりトナー原粉と表面処理剤との合計重量あたり0.1~2.0重量%の量で外添される。

【0043】本発明のトナーは、フェライト、鉄粉などの磁性キャリアと混合して、2成分系現像剤として、画像形成装置に使用され得る。

【0044】磁性キャリアとしては、好適にはフェライト系の磁性キャリアが用いられる。FeならびにCu、Mg、Mn、およびNiからなる群から選ばれる金属成分の少なくとも1種、好適には2種以上を含有するソフトフェライトが好適に使用され得る。例えば、銅-亜鉛-マグネシウムフェライトの焼結フェライトでなる粒子、特に球状粒子が、ソフトフェライトとして使用され得る。磁性キャリアの表面は、コートされていなくてもよいが、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、ウレタン系樹脂などでコートされている方が好適である。磁性キャリアの粒径は30~200  $\mu\text{m}$ 、特に50~150  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。キャリアの飽和磁化は30~70 emu/g、特に45~65 emu/gの範囲にあるのが望ましい。

【0045】磁性キャリアとトナーとの混合比は、一般に98:2~90:10の重量比、特に97:3~94:6の重量比であることが好ましい。

【0046】

【作用】本発明のトナーは、生分解性樹脂よりなるバインダー樹脂および非水溶性食用色素よりなる着色剤を有することにより、廃棄された場合、容易に分解され、分解産物は環境を汚染しない。

【0047】また、上記非水溶性食用色素は、カーボンブラックのような導電性を有さないため、トナーは帯電安定性に優れる。

【0048】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらには限定されるものではない。

【0049】本明細書中では、特に指示のない限り、部数はすべて重量部である。

【0050】（樹脂の調製1）

（低分子量ポリエステルa-1の調製）乾燥窒素導入管付きのガラス製反応容器に、 $\epsilon$ -カプロラクトン100部を入れ、塩化マグネシウムの50%水溶液を触媒として用いて、150℃で2時間、副生成物である水を除去しながら加熱反応させることにより、低分子量ポリエステルa-1を得た。

【0051】（低分子量ポリアミドb-1の調製）乾燥窒素導入管付きのガラス製反応容器に、 $\epsilon$ -カプロラク

タム50部を触媒として用いて、200℃で4時間、副生成物である水を除去しながら加熱反応させることにより、低分子量ポリアミドb-1を得た。

【0052】（樹脂Aの調製）乾燥窒素導入管付きのガラス製反応容器に、上記低分子量ポリエステルa-1を70部および上記低分子量ポリアミドb-1を30部、ならびに触媒として塩化マグネシウムの50%水溶液およびアミン系塩であるN-フェニルカルバモイル- $\epsilon$ -カプロラクタムを50部入れた。この反応混合物を250℃で4時間加熱して、副生成物である水を除去しながら反応させることにより、ブロック共重合体樹脂Aを得た。

【0053】（樹脂の調製2）

（低分子量ポリアミドb-2の調製）乾燥窒素導入管付きのガラス製反応容器に、 $\epsilon$ -ヘプタラクタム100部を入れ、アミン系塩N-フェニルカルバモイル- $\epsilon$ -カプロラクタムを50部触媒として用いた以外は、上記低分子量ポリアミドb-1の調製と同様にして、低分子量ポリアミドb-2を得た。

【0054】（樹脂Bの調製）次に、乾燥窒素導入管付きのガラス製反応容器に、上記低分子量ポリエステルa-1を70部および上記低分子量ポリアミドb-2を30部、ならびに触媒として塩化マグネシウムの50%水溶液およびアミン系塩であるN-フェニルカルバモイル- $\epsilon$ -カプロラクタムを50部入れた以外は上記樹脂Aの調製と同様にして、ブロック共重合体樹脂Bを得た。

【0055】（樹脂の調製3）

（樹脂C'の調製）ガラス製反応容器に、 $\epsilon$ -カプロラクトン100部および触媒として塩化マグネシウムの50%水溶液を入れ、この反応混合物を180℃で4時間加熱して、反応副生成物である水を除去しながら反応させることにより、樹脂C'を得た。

【0056】（樹脂の調製4）

（樹脂D'の調製） $\epsilon$ -カプロラクトンの代わりにグリコリドを用いた以外は上記樹脂C'の調製と同様にして、樹脂D'を得た。

【0057】（実施例1）

（トナーの調製）上記樹脂の調製1で作製した樹脂C'を100部、着色剤として食用黄色アルミニウムレーキを5.7部および食用黄色アルミニウムレーキを4.3部、電荷制御剤として保土ヶ谷TRH（保土ヶ谷化学製）を3部、および離型剤として低分子量ポリプロピレンを2部混合し、二軸押出機を用いて145℃にて熔融混練した。得られたトナー成分混練物を冷却し、粉碎し、分級して、平均粒径が10  $\mu\text{m}$ のトナー原粉を得た。得られたトナー原粉に、流動性改良剤として平均粒径が0.015  $\mu\text{m}$ の疎水性シリカ微粒子をトナー原粉100重量部に対して0.3重量部の割合で添加（外添）し、そしてヘンシェルミキサーで2分間混合して、

トナーを得た。

【0058】(現像剤の調製) 上記トナーを平均粒径100 $\mu$ mのフェライトキャリアと混合してトナー濃度3.5%の2成分系現像剤を調製した。

【0059】(実施例2) 上記樹脂の調製2で調製した樹脂D'を用いた以外は、実施例1と同様にしてトナーを得、そして現像剤を得た。

【0060】(実施例3) 上記樹脂の調製1で調製した樹脂Aを用いた以外は、実施例3と同様にしてトナーを得、そして現像剤を得た。

\*【0061】(実施例4) 上記樹脂の調製2で調製した樹脂Bを用いた以外は、実施例3と同様にしてトナーを得、そして現像剤を得た。

【0062】(比較例1) 離型剤を用いない以外は、実施例1と同様にしてトナーを得、そして現像剤を得た。

【0063】(比較例2) 上記樹脂の調製3で調製した樹脂C'を100部用いた以外は、実施例1と同様にしてトナーを得、そして現像剤を得た。

【0064】

\*10 表1

成分	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
バインダー樹脂A	—	—	100	—	—	—
B	—	—	—	100	—	—
C'	100	—	—	—	100	100
D'	—	100	—	—	—	—
着色剤						
食用黄色5号7 $\mu$ mニウムレキ	5.7	5.7	5.7	5.7	—	—
食用青色2号7 $\mu$ mニウムレキ	4.3	4.3	4.3	4.3	—	—
カーボンブラック三菱化成WA-100	—	—	—	—	10	10
電荷制御剤						
保土ヶ谷TRH	—	—	—	—	3	3
離型剤						
低分子量 $\beta$ -ジメチルシリコン	—	—	—	—	—	2

【0065】(バインダー樹脂およびトナーの評価) 次の項目について、上記実施例および比較例で得られた樹脂およびトナーを評価した。

(a) ガラス転移点

示差走査熱量計(リガク(株)製、型番「TAS-200」)を用いて、実施例および比較例で作製した樹脂のガラス転移点を測定した。

【0066】(b) 軟化開始温度

フローテスタ(島津製作所(株)製、型番「CFT-500A」)を用いて、実施例および比較例で作製した樹脂の軟化開始温度を測定した。

【0067】(c) 軟化温度

上記フローテスタを用いて、実施例および比較例で作製した樹脂の軟化温度を測定した。

【0068】(d) 耐久性

電子写真複写機(三田工業株式会社製、型番「DC-1755」、加熱圧ロール定着方式、OPCドラム使用)において、所定の原稿を用いて連続複写を行い、画像品※

※質が低下し始めた複写枚数をもって耐久性とした。

【0069】(e) 飽和帯電量

30 実施例および比較例で作製したトナーを含む2成分系現像剤200mgの帯電量を「ブローオフ粉体帯電測定装置」(東芝ケミカル社製)を用いて測定し、トナー1gあたりの帯電量の平均値を算出した。

【0070】(f) 混練シート減少率

以下の実施例および比較例で作製したトナーを、二軸押出機を用いて温度145℃にて混練成形することにより、厚さ1mm×縦10cm×横10cmの混練シートを得た。次いで、得られた混練シートの初期重量 $W_0$ を測定した。この混練シートを土中に埋め、温度を20℃～30℃に維持した。6週間後に残存する混練シートを取り出して、再度重量 $W_1$ を測定し、下式に従って混練シート減少率を算出した。

【0071】

【数1】

$$\text{混練シート減少率(\%)} = \frac{6 \text{ 週間後の重量 } W_1 (\text{g})}{\text{初期重量 } W_0 (\text{g})} \times 100$$

【0072】(g) 金属検出

上記評価項目(f)で得られた残存混練シートを元素分析

し、金属の検出の有無を測定した。

50 【0073】評価結果を表2に示す。



【0074】

\* \* 【表2】

評価項目	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
バインダー樹脂	C'	D'	A	B	C'	C'
ガラス転移点 (°C)	54	50	52	55	46	47
軟化開始温度 (°C)	96	117	107	110	98	98
軟化温度 (°C)	115	131	126	133	112	112
耐久性 (千枚)	>20	>20	>100	>100	1*	40*
飽和荷電量 (μC/g)	27	22	29	23	25	27
混練シート分解率 (%)	80	70	80	80	70	70
金属検出	なし	なし	なし	なし	有り	有り

\* キャリアスベント発生

【0075】表2からわかるように、実施例1～4のトナーは、混練シート減少率が70～80%と高く、生分解性に優れ、しかも、分解後、金属を含む電荷制御剤を用いた比較例1～2のトナーは金属が残存したが、実施例1～4のトナーは全く金属を残留しなかった。

【0076】さらに、実施例1～4のトナーは電荷制御剤を含んでいないにもかかわらず、従来の電荷制御剤を含む比較例1～2と同レベルの帯電安定性を有していた。

【0077】また、実施例1～2のトナーはバインダー樹脂として脂肪族ポリエステル樹脂のみを用いたが、充

20 分な耐久性を有していた。そしてバインダー樹脂に脂肪族ポリエステルとポリアミドの共重合体を用いるとさらに耐久性が向上した（実施例5および6）。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、トナーに所定の生分解性樹脂および非水溶性食用色素を用いることにより、トナーとしての帯電安定性、および耐久性のいずれにも優れ、容易に生分解され、そして、分解後、有害な物質を残留することがない。その結果、トナーの人体への安全性が高められ得、しかもトナーが廃棄された場合、廃棄トナーによる環境汚染が低減され得る。さらに、キャリアスベントや画像カブリなどのない高品質な画像形成が可能になる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**